



DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : C08L 95/00, E01C 23/06, C08K 3/06, 5/36	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 98/54263 (43) Date de publication internationale: 3 décembre 1998 (03.12.98)
---	----	---

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/00956

(22) Date de dépôt international: 14 mai 1998 (14.05.98)

(30) Données relatives à la priorité:
P 9701176 29 mai 1997 (29.05.97) ES(71)(72) Déposant et inventeur: LOPEZ, Emile [FR/FR]; 14-4,
cours du Jardin Public, F-64270 Salies de Beam (FR).

(81) Etats désignés: AM, AU, BB, BG, BR, BY, CA, CN, CU, CZ, EE, FI, GE, GW, HU, ID, IL, IS, JP, KR, LK, LR, LT, LV, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, SD, SG, SI, SK, SL, TR, TT, UA, US, UZ, VN, YU, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasien (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée

*Avec rapport de recherche internationale.**Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont requises.*

(54) Title: METHOD FOR CONTINUOUS PRODUCTION OF MODIFIED BITUMINOUS MATERIALS

(54) Titre: PROCEDE DE FABRICATION EN CONTINU DE BITUMES MODIFIES

(57) Abstract

The invention concerns the continuous production of bituminous materials modified by addition of polymers and reacted with sulphur. The binders resulting from said method can contain very high amounts of polymers also combined with secondary materials such as: rubber, various plastics and waste lubricants. This type of binders, which cannot be obtained by discontinuous batch technology, results from the continuous mixing of several bituminous constituents through a static mixer. Said binders provide very high performance bituminous materials and agents for regenerating old bituminous materials contained in waste road materials, in the process of hot recycling of coated materials. They are also used for producing novel emulsions of highly modified binders, with multiple applications and in particular for cold recycling. This novel method, by regeneration of old bitumen contained in waste coated materials, represents a means for waste conversion and for limiting the use of bitumen and road surfacing aggregates.

(57) Abrégé

Il s'agit d'un procédé de fabrication en continu de bitumes modifiés par ajout de polymères et réagis avec du soufre. Les liants issus de ce procédé peuvent contenir des quantités très importantes de polymères associées également à des matériaux de récupération tels que: caoutchouc, plastiques divers et lubrifiants usagés. Le mélange en continu de plusieurs constituants bitumineux, au travers d'un mélangeur statique, conduit à ce type de liants, d'obtention impossible avec la technologie discontinue par batch. Ils permettent l'obtention de matériaux bitumineux à très haut niveau de performances et d'agents de régénération des vieux bitumes contenus dans les matériaux usés de chaussées, dans le cadre du recyclage à chaud des enrobés. Ils contribuent également à l'obtention de nouvelles émulsions de liants très modifiés, d'applications multiples et en particulier pour le recyclage à froid. Ce nouveau procédé, par régénération des vieux bitumes contenus dans les enrobés usagés, représente un moyen de valorisation et de limitation d'emploi de bitume et d'agrégats de chaussées.

UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Bésil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroun	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

Ces nouveaux matériaux innovants, seront particulièrement destinés à être utilisés pour la régénération des vieux enrobés de chaussées, dans le cadre de la technique de recyclage à chaud. Ils favoriseront la récupération, donc la valorisation des vieux matériaux bitumineux de chaussées et éviteront leur mise en décharge.

5 D'un point de vue économique, les avantages offerts aux industriels des routes et de l'étanchéité sont multiples et se résument principalement à:

-Disposer de liants à performances très supérieures à celles des liants connus aujourd'hui.

10 -Ouvrir de nouvelles voies pour des techniques de construction ou d'entretien des routes à moindre prix de revient, qui contribueront par leurs niveaux élevés de propriétés mécaniques et de résistance exceptionnelle à la fatigue, à prolonger notablement la tenue et la durée de vie des chaussées.

15 -Contribuer à la faisabilité d'émulsions, des liants résultants de l'invention, par l'injection immédiate et directe du produit, sur la tête d'alimentation de moulins colloïdaux à émulsions, ouvrant ainsi la voie à de multiples et nouvelles applications apportées par ces émulsions véritablement spéciales!

20 -Valoriser dans les applications routières et d'étanchéité, certains déchets, en grande partie aujourd'hui détruits: tels que plastiques, caoutchouc de pneumatiques et lubrifiants, grâce aux avantages apportés par la réaction de vulcanisation, mise en oeuvre dans l'invention.

25 -Recycler toute sorte de matériaux bitumineux usagés, par régénération du bitume contenu, grâce à l'incorporation de certains types de liants issus directement de l'invention. L'utilisation de certains de ces bitumes réticulés fortement concentrés en polymère(s), comme régénérant des vieux enrobés, pourra se faire en centrale d'enrobage fixe ou en centrale mobile préalablement équipées du procédé. Suivant les caractéristiques des matériaux à recycler, c'est jusqu'à cent pour cent de celui-ci qui pourra être régénéré. C'est par la nature du process de régénération opéré au sein même du vieux bitume: apport de maltènes plastifiants et de polymères intégrés à la vieille structure asphalténique qui vont sous l'effet réticulant du soufre, contribuer d'une
30 part, à la reformulation d'un bitume rajeunit et d'autre part, à la création d'un réseau polymérique unissant l'ensemble des constituants. Ce sera donc un enrobé à liant modifié qui sera obtenu par ce type d'opération de recyclage. D'où les perspectives d'obtenir, par l'usage de ces produits, des enrobés recyclés aux performances au moins équivalentes, sinon voir supérieures à celles qu'ils présentaient au moment de leur
35 première utilisation.

ETAT DE LA TECHNIQUE

Voilà plus de 25 ans que les bitumes sont modifiés par l'addition de polymères afin d'améliorer leur propriétés rhéologiques et freiner par ailleurs, leur capacité à vieillir. Deux principaux effets sont recherchés. Premièrement augmenter la plage de plasticité, de manière qu'en conditions de températures élevées, le bitume conserve une viscosité suffisante pour qu'il évite aux enrobés ainsi qu'aux feuilles de complexes d'étanchéité de se déformer. Deuxièmement, en particulier aux basses températures, diminuer sa rigidité en lui transférant de grandes capacités de déformation élastique afin de lui permettre de résister aux fortes contraintes.

Plusieurs familles de polymères sont couramment employées pour apporter ce type de modification au bitume. On peut citer: polyoléfines, acétates ou chlorures de polyvinyle, elastomères..etc. Parmi tous ces matériaux, ce sont les elastomères qui contribuent le mieux à donner de l'élasticité et éventuellement de la plasticité. Dans la réalité, l'introduction de ces polymères dans les bitumes n'est pas chose facile. C'est la composition morphologique du bitume de base; c'est à dire ses groupes de composants chimiques: saturés, aromatiques, polaires et asphaltènes, qui conditionnent le choix du ou des polymères et limitent la ou leur(s) solubilité(s). Pour un type de bitume, le niveau de modification que l'on peut espérer atteindre est quasiment prédéfini à l'avance.

A l'exception des industries d'étanchéité qui achètent des bitumes dit « spéciaux », en exigeant une nature et une composition constante de la fourniture qu'ils emploient, afin de maintenir stable la qualité des mélanges physiques fabriqués, les raffineurs ne fournissent que des bitumes « tout venant » conformes aux spécifications. Vu l'organisation des marchés pétroliers et des contraintes techniques et économiques du raffinage, il est impossible à cette industrie de produire en permanence un type spécial de bitume. Les tentatives d'introduction de quantités importantes de polymères ne permettent, pas en raison des risques de démixtion, d'obtenir des liants stables adaptés à l'usage industriel.

Les bitumes transformés chimiquement à partir de polymères STYRENE-BUTADIENE (SB) de type statistiques ou stéréo régulés de type blocs, ou triséquencés STYRENE-BUTADIENE-STYRENE (SBS), ou STYRENE-ISOPRENE (SI), ou STYRENE-ISOPRENE-STYRENE (SIS), ou ETHYLENE-PROPYLENE-DIENE (EPDM) ou d'autres types de polymères qui présentent dans leur structure chimique une fonction insaturée et du soufre, permettent d'obtenir par l'usage de trente à cinquante pour cent de quantité de polymère en moins, des propriétés équivalentes aux liants préparés par simple mélange physique. C'est de préférence le polymère SB qui est employé dans ce type de liant tenu compte de sa grande solubilité. Ce produit n'étant pas à proprement parlé un véritable polymère, c'est son faible poids moléculaire et le choix judicieux de la répartition styrène/butadiène qui le rend compatible avec la totalité des bitumes. Suivant la pénétration du bitume c'est jusqu'à des teneurs pouvant dépasser les trente pour cent qui peuvent être dissout. En contrepartie, celui-ci, sans l'usage de la réaction chimique avec le soufre, modifie très peu les propriétés naturelles du bitume de départ. Néanmoins, pour des teneurs de l'ordre

de six pour cent en polymère SB, ces produits réticulés ont tendance, à évoluer, dès la réticulation produite et à polymériser, dans leur totalité au cours de la fabrication ou durant leur stockage (formation d'une masse gélatineuse). A ce niveau de concentration en polymère, si le phénomène de prise en masse ne survient pas durant la fabrication, c'est la viscosité qui va augmenter de telle sorte que le mouvement du bitume: pompage et/ou brassage devient impossible. Dans la pratique, ces types de liant proche de l'état de gélification se mélangent difficilement à d'autres bitumes et sont incapables de mouiller les surfaces minérales ou synthétiques pour les enrober.

- 5
- 10 Dans les deux cas, cette situation d'instabilité a des conséquences économiques importantes par perte du produit ou par neutralisation de bacs, et traduit bien, de part les risques encourus, la limite d'utilisation du procédé discontinu par batch, des bitumes modifiés.

ACTIVITE INVENTIVE

Avec pour objectif de résoudre tous les problèmes exposés précédemment, le demandeur a vérifié que, juste après l'injection intime du constituant bitume-soufre au mélange bitume polymère, la réaction se produisait très rapidement et de manière irréversible, contribuant dès lors à ce que ces types de bitumes polymères réticulés acquièrent et présentent immédiatement toutes leurs caractéristiques. La mise en pratique de ce type nouveau de procédé qui permet le mélange de tous les composants juste avant le besoin d'utilisation du liant réticulé pour son application, ouvre un large champ pour de nombreuses possibilités d'exploitation inimaginables auparavant.

Jusqu'à présent la fabrication des bitumes polymères réticulés s'est opérée suivant un procédé discontinu. Le principe en était: dans un réacteur chauffé et agité, sont introduits sous agitation, aux quantités requises par la formulation, successivement, le bitume nécessaire, puis durant un temps relativement long, dépendant de la quantité à employer, le polymère, avec éventuellement l'aide d'un broyeur liquide/solide contribuant à accélérer la dissolution du solide et si de besoin des additifs. Quand le mélange atteint un aspect d'homogénéité satisfaisant, il est procédé alors, à l'incorporation du soufre ou de toute autre molécule capable, par décomposition thermique d'en produire, en prenant grand soin que le solide, au moment de son contact avec la surface du milieu, soit immédiatement entraîné au sein du mélange. Pour un liant contenant entre trois et quatre pour cent de polymère six à sept heures sont nécessaires pour fabriquer un tel produit avec une phase d'au moins deux heures entre le début d'introduction du soufre, la fin d'agitation et le transfert du liant au stockage.

Avec le nouveau procédé relevant de l'invention, suivant l'application et la quantité de polymère qu'il est nécessaire d'introduire, il faudra préparer un concentré de bitume polymère SB, mélange de type physique, à partir de bitumes de pénétration comprise entre 60/70 (0,01mm) et 600/800 (0,01 mm), et de polymères de type styrène-butadiène, styrène-butadiène-styrène, styrène-isoprène, styrène-isoprène-styrène. De préférence on utilisera des bitumes de pénétration 200/500 dans lesquels on pourra ajouter 10 à 30 pour cent de polymère de préférence de type styrène-butadiène dont le poids moléculaire sera compris entre 55000 et 95000 grammes. Après dissolution, ce produit représentera le concentré de base de bitume polymère. Sur le lieu d'utilisation et suivant l'usage prévu, il faudra donc au moins préparer, un second constituant bitume contenant le réactif chimique, de préférence du soufre ou un donneur de soufre, à choisir parmi les molécules de type polysulfures etc. Le bitume sera choisi parmi les bitumes de pénétration comprise entre 10/20 à 180/200. La quantité de soufre ou de soufre équivalent libéré par l'agent donneur, sera comprise entre 1 et 15 pour cent. Suivant de besoin, il pourra être procédé à la fabrication d'une troisième base contenant d'autres polymères de qualité noble ou provenant de récupération, de type polyéthylène ou polypropylène ou acétate ou chlorure de vinyle ou polyuréthane etc, ou du caoutchouc de récupération provenant de pneumatiques. Le bitume sera choisi de préférence, parmi les bitumes mous à forte pénétration. La concentration en polymères sera fonction du ou des types de

polymères employés. Suivant compatibilité, elle pourra être comprise entre 5 et 15 pour cent par rapport au bitume puis pourront être également introduits, des additifs chimiques agent de surface (polyamines,acides organiques gras)

L'installation comprendra les équipements suivants: pompes d'injection, compteurs massiques de débit, vannes régulées et asservies, indicateurs de température, clapets de non retour. L'ensemble est connecté par des tuyauteries tracées à l'huile chaude et reliées aux divers bacs. Toutes ces tuyauteries débouchent sur l'entrée/alimentation d'un mélangeur en ligne pouvant se présenter sous diverses forme: mélangeur statique ou chambre avec agitateurs dynamiques. Le mélangeur statique sera choisi de préférence, de conception simple et sera dimensionné pour la plage de production horaire recherchée et pour les différentes valeurs de viscosités des produits qu'il aura à mélanger. Bien entendu la définition des caractéristiques du mélangeur conditionnera les caractéristiques des pompes doseuses et en particulier leur pression de refoulement. De même l'ensemble des bacs et tous les équipements seront maintenus à températures élevées et adaptées au type de produit stocké, soit entre 140° et 250°C. A la proportion exigée, les différentes pompes enverront dans le mélangeur chaque mélange basique:

- concentré de base avec le polymère réactif (SB)
- diluant avec réactif soufre
- mélange avec d' autres polymères et/ou additifs.

Le mélangeur en ligne conçu pour disperser intimement, en continu, dans son intérieur, l'ensemble des composants entre-eux, va contribuer à initier la réaction entre les constituants du bitume, le soufre et le polymère SB, puis à favoriser son développement conduisant à l'obtention en sortie du bitume polymère concentré réticulé fini.

A sa sortie, le liant est envoyé directement à l'unité d'application de préférence en connectant la tuyauterie de sortie, à l'aide d'une longueur la plus courte possible soit à: un mélangeur de centrale d'enrobage ou à la rampe d'injection d'un tambour de type « tambour-sécheur-malaxeur/enrobeur »(TSM/E) de centrale d'enrobage fixe ou mobile ou d'un tambour de centrale d'enrobage d'unité mobile de recyclage à chaud d'enrobé de chaussées ou à la tête d'alimentation d' un moulin colloïdal de fabrication d'émulsions ou à l'alimentation d'une machine d'enduction de fabrication de feuilles ou de complexes d'étanchéité.

A titre d'exemple, il est indiqué le process de fabrication d'un bitume réticulé avec 12 pour cent de polymère SB et par 0,3 pour cent de soufre. Sont préparés deux mélanges, le premier (A) parfaitement homogène et chaud à 180°C sera constitué par 85 parties d'un bitume de distillation directe de pénétration 350 (0,01mm) avec 15 parties d'un polymère styrène-butadiène bibloc de proportion 25/75; le second mélange (B) maintenu à 160°C, est composé par 98,5 parties du même bitume de pénétration 350 avec 1,5 parties de soufre dissout. Deux pompes, à pression de refoulement suffisante pour vaincre les pertes de charge de l'ensemble du circuit, injecteront les deux fluides séparément sur la tête d'alimentation du mélangeur statique. Le débit de chaque

pompe sera régulé par des compteurs massiques agissant sur des électrovannes asservies. De même les températures des mélanges seront repérées et régulées. On procède alors à l'injection des deux mélanges suivant la proportion de 80 parties de (A) et de 20 parties de (B). Le produit obtenu en sortie du mélangeur présente immédiatement toutes ses propriétés pour être utilisé dans une nouvelle application en tant que bitume réticulé avec 12 pour cent de polymère.

Cette invention présente des avantages extrêmement intéressants. Elle va permettre l'emploi de liants réticulés avec des teneurs en polymère supérieures à 10 voir jusqu'à 35 pour cent pour la fabrication d'enrobés spéciaux pour la route. Les liants issus du procédé en discontinu ne permettaient pas l'obtention de tels matériaux. En cela, cette invention, ouvre la voie de l'obtention d'enrobés présentant des propriétés très élevées, qui conduiront à des enrobés destinés à de nouveaux usages garantissant une plus grande durée de vie aux structures de chaussées:

enrobés renforçants et flexibles

enrobés très fortement drainant (à haut degré de vides >30 pour cent)

enrobés ultra minces etc..

Par ailleurs, l'incorporation de molécules capables de libérer du soufre lors de leur dégradation thermique, associées à des accélérateurs et/ou des inhibiteurs de vulcanisation, permettront d'intervenir sur la cinétique de vulcanisation en accélérant ou en ralentissant la réaction provoquée par le soufre entre polymère et bitume. La vitesse de la réaction pourra être programmée préalablement à partir des composés cités antérieurement de manière à ce que celle-ci soit instantanée ou progressive dans le temps. Cette possibilité d'action n'avait pas de sens avec le procédé discontinu ancien!

Parallèlement, on voit la possibilité d'utilisation de l'invention, en dirigeant directement le liant sortant du mélangeur sur l'entrée d'un moulin colloïdal à émulsions. Le maintien de l'émulsion à une température supérieure à 50°C permettra l'obtention immédiate de dispersion de particules de bitume très concentré en polymère réticulé, impossible d'envisager jusqu'à présent pour les liants issus du procédé discontinu avec les équipements existants. En effet l'extrême élasticité des produits issus du procédé discontinu représente une barrière physique à leur dispersion dans l'eau. A ce jour, par manque d'énergie de cisaillement pour couper les chaînes chimiques établies par la réaction de réticulation, la technologie de fabrication des émulsions de bitumes modifiées et réticulés ne pouvait s'appliquer qu'à des liants ne contenant pas plus de quatre pour cent de polymère

De même suivant l'invention, pourront être fabriqués des liants, à très forte concentration en polymère, en tant qu'agent de régénération des vieux bitumes contenus dans les vieux enrobés de chaussées et mettre à profit la capacité de propagation de la réaction de réticulation apporté par un bitume polymère réticulé au soufre à un quelconque autre bitume naturel neuf ou vieilli tel que revendiqué dans la demande de brevet espagnol P 9601837. La valorisation des vieux enrobés par la technique de recyclage à chaud, consiste à reproduire un nouveau bitume en réutilisant

la totalité des anciens matériaux. Du fait du réemploi des vieux matériaux, l'intérêt économique de cette technique est évident. De manière que l'enrobé recyclé soit de caractéristiques acceptables, il est nécessaire de redonner au vieux bitume des propriétés d'un niveau au moins équivalent, voir supérieures, à celles qu'il possédait originellement.

- 5 La mise en pratique de cette technologie se heurte à une limite physique correspondant à la concentration totale en bitume. Le nouvel enrobé recyclé ne pourra dépasser une certaine limite, car un trop fort excès de liant peut provoquer, dans la couche de chaussée ou il sera employé, des désordres de type omierage. L'obligation de respecter ce critère, limite le développement du domaine intéressant du recyclage au niveau
- 10 économique, soit entre 80 et 100 pour cent du matériau. La quantité initiale de bitume contenu dans un matériau à régénérer est en général de l'ordre de 5 pour cent voir plus, ce qui laisse une faible possibilité de quantité d'ajout d'agent régénérant (1,5 voir < à 1 pour cent). A la vue des faibles quantités à mettre en jeu, il est évident que la formulation d'un tel agent régénérant, devrait contenir une quantité en polymère vulcanisé si élevée,
- 15 qu'aucun procédé ne permettrait aujourd'hui sa production. On peut donc constater, l'intérêt de l'invention qui permet la production d'un bitume concentré en polymère réticulé, juste au moment, ou ce liant « agent régénérant » est introduit dans le malaxeur ou dans le TSM/E. Cette technique sous entend que les matériaux soient préalablement divisés, pour pouvoir être avantageusement réchauffés. Dans ces conditions, l'agent
- 20 régénérant fabriqué sur place, instantanément envoyé à la rampe d'injection et tombant sur les agrégats chauds (160°/190°C) va pouvoir se disperser uniformément sur les matériaux et s'intégrer intimement au vieux bitume, conduisant à la création d'un nouveau liant. Ce même dispositif installé à une machine de recyclage à chaud de type ART (Asfalt recycling travel plant) après réalisation de quelques aménagements: division
- 25 en divers compartiments du bac de stockage du bitume, implantation de la plateforme du groupe de fabrication etc.. conduit au même résultat.

L'industrie de l'étanchéité représente également un autre exemple d'application de l'invention. Celle-ci emploie pour la fabrication des feuilles complexes et de chapes d'imperméabilisation, des liants modifiés par des concentrations élevées en polymères. En raison des problèmes précédemment exposés, les mélanges réalisés ne peuvent dépasser 10 pour cent et ces produits après leur fabrication ne peuvent être conservés. L'emploi du procédé de production en continu permettrait l'alimentation en continu et à façon, des machines d'enduction, en éliminant les problèmes connus, tout, en bénéficiant des performances nouvelles, apportées par ces nouveaux liants.

DESCRIPTION DE L'INVENTION

La série d'exemples présentés ci-dessous illustrent les avantages techniques que présentent les diverses possibilités de l'invention

EXEMPLE 1

- 5 Trois bitumes de compositions chimiques et de pénétrations différentes ont été retenus : Bitumes (A) (B) et (C) (voir tableau n°1)

BITUMES	A	B	C
SATURES	21	44	48
AROMATIQUES	63	45	35
RESINES	5	3	8
ASPHALTENES	11	8	9
Penetration 0,01mm	347	198	86

(tableau n°1)

Ont été également sélectionné quatre type de polymères:

- 10
- (a) SBS triblocs de poids moléculaire 150 000
 - (b) SB biblocs de poids moléculaire 75 000
 - (c) Polyéthylène standard de type basse densité
 - (d) Ethylène-Acétate de polyvinyle avec 30 pour cent d'acétate

- 15 A partir des trois bitumes cités, il est procédé à une première série d'essais consistant à réaliser six mélanges à teneur croissante en polymère (3,6,9,12,15 et 20 pour cent) et cela avec chaque type de polymère. Cette opération sera réalisée dans des ballons en verre équipés d'agitateurs, de condenseurs et réchauffés par des chauffes ballons à régulation de température. Températures et durée d'agitation seront adaptées suivant chaque formulation, le type de bitume, la nature et la quantité de polymère. Plus
- 20 la dureté du bitume et la quantité de polymère seront élevées, plus la durée d'agitation et la température seront importantes. Pour ces essais la température se situera entre 160° et 195°C et la durée d'agitation oscillera entre 3 et 12 heures. Le contrôle de l'homogénéité de la dispersion se fera par observation visuelle d'une baguette de verre immergée dans le milieu. Un contrôle final se fera par tamisage sur un tamis fin (80
- 25 microns). (voir tableau n°2)

- En conclusion, on constate que seulement le polymère styrène-butadiène bibloc (b) se dissout dans les bitumes (A) et (B) au moins jusqu'à une concentration de 20 pour cent et également dans le bitume (C) jusqu'à une concentration d'au moins 15 pour cent. Le polymère (d) lui, est soluble au moins jusqu'à 9 pour cent dans les bitumes (A) et (B)
- 30 ainsi que le polymère (c) dans le bitume (B). A une teneur de 6 pour cent le polymère (a)

est insoluble dans le bitume (B) et à cette même concentration les polymères (a) et (c) sont insolubles dans le bitume (C). D'une manière générale, à une concentration de 3 pour cent, les quatre polymères sont solubles dans les trois bitumes.

		% EN POLYMERES DES MELANGES						BITUME RETICULE
BITUME	POLYMERES	3	6	9	12	15	20	12 %
A	a	N	N	I	I	I	I	
A	b	N	N	N	N	N	N	N RAb (pd)
A	c	N	N	I	I	I	I	
A	d	N	N	N	N	I	I	
B	a	N	I	I	I	I	I	
B	b	N	N	N	N	N	N	N RBb (pd)
B	c	N	N	N	I	I	I	
B	d	N	N	N	I	I	I	
C	a	N	I	I	I	I	I	
C	b	N	N	N	N	N	I	N RCb (pd)
C	c	N	I	I	I	I	I	
C	d	N	N	I	I	I	I	
POLYMERES :		N soluble					I insoluble	

(tableau n°2)

- 5 A la vue de ces résultats, on retiendra le polymère (b). De la même manière qu'antérieurement, on va fabriquer trois mélanges à 12 pour cent de ce polymère, à partir des trois qualités de bitume. Pour chaque mélange, lorsque la dissolution est complète on ajoutera 0,15 pour cent de soufre en maintenant le chauffage et l'agitation durant deux heures. Les produits réagis seront référencés: RAb (pd) , RBb (pd) et RCb (pd) :
- 10 (pd) = procédé discontinu (voir références indiquées dans la dernière colonne de droite du tableau n° 2). Chaque liant ainsi obtenu, est introduit dans une boîte métallique étanche puis placé dans une étuve maintenue à 170°C. La viscosité de ces produits sera suivi dans le temps. A ces teneurs en polymère, la viscosité croit considérablement jusqu'à ce que le milieu présente un état structural tel qui empêche toutes mesures (l'ensemble
- 15 du produit se transformant en un bloc gélatineux) . (voir tableau n°3)

	DUREE DE MAINTIEN EN TEMPERATURE A 170°C (heures)			
VISCOSITE	12	24	48	72
RAb (pd) (Po)	16	18	30	45
RBb (pd) (Po)	25	35	65	P
RCb (pd) (Po)	31	53	P	P

(tableau n°3)

P : entièrement polymérisé

Après un jour de stockage, dans des conditions similaires aux conditions réelles, ces produits se trouvent dans un état qui ne permet plus leur utilisation : brassage difficile et pompage impossible, avec par la suite, risque de prise en masse dans les bacs ou les citernes de camion. Le procédé de fabrication discontinu n'est pas adapté pour offrir suffisamment de garanties de stabilité, aux liants réticulés fortement concentrés en polymères et exploiter leurs multiples avantages.

EXEMPLE 2

Avec pour but de vérifier les propriétés des liants obtenus par l'usage de l'invention, dans une installation correspondante à la demande de brevet, on procédera à la fabrication de trois produits, à partir des trois bitumes (A), (B), et (C) de l'exemple précédent, du polymère (b) et du soufre. Les compositions de ces bitumes modifiés seront identiques : 12 parties de polymère (b), 0,15 parties de soufre dans 87,85 parties de bitume. Pour la fabrication de ces bitumes polymères réticulés, on préparera d'un côté à une température de 185°C, un mélange physique contenant 15 parties de polymère (b) dans 85 parties de bitume : liant MP; et d'un autre côté, à une température de 160°C, un mélange de bitume soufre, contenant 0,75 parties de soufre dissout dans 99,25 parties de bitume : liant MS. A partir de deux pompes doseuses, on injectera les deux mélanges dans un mélangeur statique, à la proportion de 80 parties du mélange MP pour 20 parties du mélange MS. On obtiendra ainsi trois bitumes polymères réticulés au soufre, appelés : RAb (pc) , RBb (pc) et RCb (pc) (pc)=procédé en continu. Des prélèvements effectués en sortie du mélangeur statique seront employés pour fabriquer immédiatement des éprouvette d'essais telles que: pénétration, température bille et anneau et haltères de type H2. L'ensemble de ces éprouvettes sera évalué conformément aux protocoles homologués et normalisés. Il sera procédé également à l'évaluation d'une autre série d'éprouvettes prélevées sur les autres liants préparés,

suivant le procédé discontinu de l'exemple précédent n°1, de référence RAb (pd), RBb (pd) et RCb (pd). Les résultats qui figurent dans le tableau n°4 confirment que les caractéristiques des liants obtenus suivant l'invention sont équivalentes à celles des produits issus par application de l'ancien procédé, dans la mesure, bien entendu, où les conditions de formulation permettent l'obtention de ceux-ci (tel qu'indiqué dans l'exemple et le tableau 4)

BITUME POLYMERE	PENE 0,01mm	T B A °C	ESSAIS DE TRACTION			
			20°C - 10mm/mn			
			avant RTFOT		après RTFOT	
			contrainte kg/cm2	élongation %	contrainte kg/cm2	élongation %
RAb (pc)	205	70	3,4	>900	3,9	>900
RAb (pd)	208	71	3,3	>900	3,9	>900
RBb (pc)	125	75	5	900	5,8	880
RBb (pd)	123	76	4,9	890	5,9	860
RCb (pc)	40	83	6,1	850	7	710
RCb (pd)	43	84	5,8	830	6,9	690

(tableau n°4)

EXEMPLES 3

On procédera ci-dessous, à une série d'essais qui va illustrer, dans les différents exemples présentés, l'intérêt de l'emploi de ces bitumes réticulés résultant de l'invention permettant les diverses applications telles que :

-améliorer la technique de construction et d'entretien des routes par l'utilisation de nouveaux matériaux bitumineux à performances élevées, inaccessibles aujourd'hui.

-produire des liants modifiés à base de polymères réticulés styrène-butadiène, mélangés à des polymères de récupération. Cette alternative représente une forme de réduction des coûts de production de ces liants modifiés tout en valorisant les polymère de récupération.

-permettre la fabrication d'émulsions spéciales de bitumes riches en polymères réticulés, d'accès impossible jusqu'à présent, au moyen des techniques de dispersion actuelles. L'obtention de liants qui après rupture de l'émulsion dans laquelle ils sont dispersés, présentent une concentration en polymère supérieure à 4 pour cent, ouvre la

5 voie à de nouvelles et nombreuses utilisations.

-augmenter les possibilités de développement de la technique de recyclage et de régénération des vieux enrobés de chaussées.

-disposer d'une technique permettant l'élimination et la valorisation par recyclage dans le cadre du procédé de fabrication en continu constituant l'invention, du caoutchouc des vieux pneumatiques, de certains plastiques usagés et de lubrifiants usés. Cette voie étant rendue possible grâce au principe d'injection séparée et continue, des divers constituants dans le mélangeur en ligne. La réalisation simultanée du mélange et de la réaction chimique entre soufre, polymère SB, et constituants du bitume va conduire à un milieu intégrant les produits recyclés, de bonne stabilité, sous l'effet du réseau tridimensionnel créé par la réticulation. L'ajustement des proportions entre polymère neuf

10 SB/soufre et plastiques/caoutchouc recyclés, sera adapté au caractère visco-élastique recherché du liant reconstitué.

15

-améliorer sensiblement les performances des liants d'étanchéité.

EXEMPLE 3A

A partir d'agréats de type Diorite et de granularité 10/14 présentant une proportion d'éléments de granularité $80\mu/3,15$ mm inférieure à 5 pour cent et moins de 2,5 pour cent de filler (<80 microns), on procède à la fabrication d'un enrobé drainant avec 3,6 parties de liant bitumineux pour cent d'agréats. Le bitume employé sera de type modifié, obtenu suivant le procédé de l'invention et sortant à 180°C du mélangeur statique pour être versé dans les agrégats chauds portés à 180°C. Pour la réalisation de cet exemple, on emploiera le bitume de l'exemple n°2, référence RCb (pc), contenant 12 pour cent de polymère SB (b). Le liant sera introduit, à la quantité souhaitée, dans les agrégats malaxés et chauffés. La fabrication se fera sans problèmes. Des éprouvettes MARSHALL seront fabriquées suivant la norme: compactation par 75 coups sur chaque

20

25

30

face. Après conservation réglementaire (sec et humide), l'essai CANTABRO, consistant à suivre les pertes d'enrobé par chocs et attrition des éprouvettes MARSHALL placées dans un cylindre LOS ANGELES, sera réalisé suivant les conditions protocolaires. Pour un type d'enrobé drainant à tel degré de vide, les pertes de matière sont remarquablement réduites :

<u>ESSAI CANTABRO :</u> teneur en vide 33,6% perte de poids à sec 2.5%, humide 3%

EXEMPLE 3B

Suivant les mêmes conditions que dans l'exemple 3A, on procédera à la fabrication du même type d'enrobé, mais en utilisant un liant réticulé obtenu suivant le procédé traditionnel, de type discontinu en batch, contenant 12 pour cent de polymère SB (b). Il s'agit du bitume RCb (pd) qui a été maintenu préalablement durant 24 heures dans un récipient fermé, placé dans une étuve à 170°C. Deux heures avant la fabrication de l'enrobé, on augmentera la température de l'étuve à 180°C. On constatera que durant la fabrication de l'enrobé drainant, le bitume RCb (pd) en raison de sa viscosité très élevée ne permet pas l'enrobage correct des gravillons. On répétera alors un autre essai de fabrication de l'enrobé, en portant au préalable, la température des deux composants à 210°C. Cela n'améliorera pas la qualité de l'enrobage. Néanmoins, on réalisera sur ce dernier enrobé des éprouvettes MARSHALL dans les mêmes conditions que précédemment. Les résultats trouvés sont les suivants

<u>ESSAI CANTABRO</u> teneur en vide: 34% perte de poids: à sec 23% - humide 37.5%
--

En conclusion à ces deux essais: (3A) et (3B) on constatera qu'il a été possible de fabriquer des enrobés drainants à teneur en vide atteignant 33%, en employant une seule granularité, alors qu'avec les liants disponibles actuellement et des formulations granulaires beaucoup plus compactes ne dépassant pas 22 à 24 % de vide, les pertes données par l'essai CANTABRO sont supérieures à 8%. Sachant qu'au fur et à mesure qu'augmente la porosité de l'enrobé drainant, la dégradation des éprouvettes MARSHALL augmente fortement aussi, c'est donc un excellent résultat que donne le liant issu de l'invention. Les résultats de l'enrobé 3A sont d'un niveau supérieur aux meilleurs drainants de type 0/10 à base de bitume polymère traditionnel, alors que l'enrobé obtenu avec le liant issu du procédé normal, malgré des caractéristiques d'un niveau de modification équivalent, ne pourrait être employé sans risques ultérieures de désordres.

EXEMPLE 3C

A partir d'une formulation granulométrique 0/10, en sélectionnant la coupure des granulats permettant de disposer d'une granularité conduisant à une discontinuité 2/6 mm de la courbe granulométrique et en définissant la proportion des agrégats pour que la fraction granulaire 6/10 soit de 58% associé à un pourcentage en filler de 5.5%, on va procéder à la fabrication de deux enrobés, destinés à être employés en couches minces. Les conditions de fabrication de ceux-ci, seront les mêmes que pour les essais 3A et 3B. Les liants employés seront également ceux des essais précédents, soit RCb (pc) et RCb (pd). La teneur en liant retenue sera de 5,7 parties pour cent d'agrégats. Le bitume RCb (pc) produit suivant l'invention, sera élaboré à une température de 185°C juste au moment de la fabrication de l'enrobé, afin d'être injecté sur les matériaux chauffés à

180°C. L'enrobé obtenu, présentera un aspect homogène et normal. Il sera compacté sous forme de plaques jusqu'à obtention d'un matériau bien densifié. Comme dans l'essai antérieur, l'autre bitume, RCB (pd) sera préalablement maintenu 24 heures dans une étuve à 170°C, puis porté à 180°C, deux heures avant fabrication de l'enrobé; les

5 agrégats étant eux maintenus à 180°C. Dans ces conditions et avec cette formulation, il ne sera pas possible d'enrober les gros éléments. Afin d'améliorer l'enrobage des matériaux, on répétera la fabrication en portant la température des deux composants à 210°C. A cette température anormalement élevée, on ne constatera pas d'amélioration de la qualité de l'enrobage. Pour arriver à fabriquer cet enrobé avec un bitume polymère

10 réticulé comparable au liant précédent, il sera nécessaire de réduire très sensiblement la teneur en polymère (b), soit de 12 à 7,5 parties pour 92,5 parties de bitume C. L'enrobé ainsi obtenu sera compacté sous forme de plaques jusqu'à l'obtention d'un matériau bien densifié. A partir des plaques des deux types d'enrobés, des éprouvettes seront extraites et seront soumises à des essais de traction directe pour en déterminer le module.

15 Les résultats suivants seront obtenus:

ESSAIS DE TRACTION	MODULES	
	10°C/0,01s	0°C/300s
0/10 5,7 ppc de liant RCB (pc)	18340 MPa	9770 MPa
0/10 5,7 ppc de liant type Rcb (pd) mais à 7,5 % de SB (b)	6220 MPa	4330 MPa

On pourra observer la grande différence de valeur du module apparaissant pour chaque enrobé, conséquence du type de bitume employé, du fait de la différence de concentration en polymère (b) réticulé. L'obtention de ce niveau exceptionnel: (18340 Mpa) très proche des valeurs des matériaux rigides à base de liant hydraulique est

20 possible grâce à l'emploi d'un bitume réticulé permis par le procédé en continu. L'emploi d'un tel enrobé obtenu avec le liant de type RCB (pc) offre l'avantage de pouvoir réduire considérablement les épaisseurs d'emploi du fait de sa grande capacité de déformation et de son très fort pouvoir renforçant.

EXEMPLE 4

25 Cet exemple a pour but de montrer les possibilités de fabrication d'émulsions de liants réticulés et modifiés par des teneurs élevées en polymère avec les avantages que présentent ces nouveaux types de produits. La fabrication du liant se fera à partir du même matériel que celui utilisé dans l'exemple 3A. Dans ce cas, le bitume modifié obtenu selon le procédé, sera de type RAB (pc), en employant le bitume de base (A)

30 avec une teneur finale en polymère (b) de 12 parties ainsi qu'avec 0,15 parties de soufre pour 87,85 parties de bitume. La sortie du mélangeur statique sera connectée à l'entrée

d'un moulin colloïdal de fabrication d'émulsions bitumineuses. On choisira un débit de fabrication du bitume polymère réticulé en continu au travers du mélangeur statique, compatible avec celui de l'émulsionneur. La température retenue pour la fabrication du liant modifiée sera comprise entre 160° et 165°C et l'on préparera une phase aqueuse de

5 composition suivante:

PHASE AQUEUSE 35°C		
eau	34,7%	35%
émulsifiant(Dinoram S)	0,18%	
acide chlorhydrique 20°Bé	0,12%	
BITUME RAb(pc) (160°C)		65%

Après avoir initié l'alimentation de la phase aqueuse au débit choisi, l'introduction du liant sortant du mélangeur statique se fait progressivement, de manière à amener son débit à un ratio de 65% par rapport à l'émulsion totale. Dans ces conditions, on obtient une émulsion d'aspect normal se trouvant à une température de 92°C. Sur un

10 échantillon prélevé, l'analyse indiquera un pH de 2,8 et une teneur en eau de 34,6%. On déposera de l'émulsion sur des coupelles de métal. Celles-ci seront placées pendant 15 jours dans une étuve ventilée et maintenue à 50°C. Le liant ainsi récupéré sera utilisé pour préparer des éprouvettes de traction qui seront testées en donnant les résultats ci-dessous:

ESSAI DE TRACTION 20°C - 10mm/mn		
Liant Rab (pc) récupéré par évaporation après passage en émulsion	Elongation à la rupture 900%	Contrainte à la rupture 4,2 kg/cm ²

Dans le cas présent et par la voie de fabrication conventionnelle du liant polymère en batch, il n'aurait pas été possible de réaliser la mise en émulsion d'un tel liant dont sa composition dépasserait 3 % en polymère. Une telle tentative avec la technologie actuelle conduirait au blocage de l'émulsionneur. On voit donc l'intérêt de cette innovation et les réelles perspectives nouvelles d'application tenu compte de l'inexistence à ce jour d'émulsions de ce type de liant. De nouveaux matériaux résultant

15 de l'application, pourront être envisagés tels qu'enrobés à froid, graves émulsion ainsi que

20 l'emploi de ces émulsions, comme agent de recyclage à froid des vieux enrobés.

EXEMPLE 5

La possibilité de trans mettre le potentiel de réticulation dont dispose un bitume polymère réticulé par du soufre, soit immédiatement, ou très longtemps après que la

réaction ait été faites, à un simple bitume: neuf (issu du raffinage) ou vieilli (après séjour de nombreuses années dans une chaussées), va être démontrée dans les exemples qui suivent. Ayant été exposés les inconvénients majeurs des évolutions irréversibles de viscosité, associés aux risques de polymérisation totale du liant dans sa masse ainsi que la

5 répercussion sur la qualité des enrobés due à la mauvaise mouillabilité (exemples n°1,3B,3C), l'application de l'invention à la technique de recyclage à chaud des vieux enrobés doit permettre la généralisation de celle-ci, à l'ensemble des cas rencontrés, quelque soit l'état du bitume et sa concentration dans le matériau. Les paramètres indiquées ci-après vont permettre d'illustrer ces possibilités dans les exemples qui suivent.

- 10 Comme référence, l'enrobé régénéré, de type 0/14, devra présenter les caractéristiques suivantes:

Module de richesse	3,6
Teneur en liant régénéré	5,95 ppc

Le tableau n°5 indique la composition du vieil enrobé à recycler, sa teneur en bitume est de 4,52 ppc.

TAMIS ASTM	0,75	0,5	3,8	4	8	30	50	100	200
% DE PASSANTS	100	94	83	64	45	31	17	11	7,5

tableau n°5

- 15 La caractérisation du vieux bitume extrait des fraisats de l'enrobé et de 18 de pénétration et de 72°C de température de B et A. Ses propriétés vicos-élongationnelles sur altères H2 pour des conditions de traction 20°C à 10 mm/mn sont:

Contrainte à la rupture	17 kg/cm ²
Elongation à la rupture	2%

Pour obtenir l'enrobé recyclé suivant la formulation 0/14 souhaitée ci-dessus, il sera nécessaire d'ajouter 1,43 ppc de liant de régénération.

20 EXEMPLE 5A

A partir du bitume (A) de pénétration 347 (0,01 mm) de l'exemple n°1 et par l'ajout de 11% d'un bitume de pénétration 90 (0,01mm) de même origine que le bitume (A), on obtiendra par mélange un nouveau bitume de pénétration 300 dénommé « agent régénérant » (AR).

- 25 A partir de ce bitume (AR), on prépare un bitume concentré en polymère (b) à

L'examen des résultats montre l'effet de transformation apporté par le bitume régénérant réticulé au soufre, puisque dans les deux cas d'emploi d'un régénérant à base d'un bitume polymère réticulé par du soufre, le bitume de base, en l'occurrence le vieux bitume, acquiert une capacité élastique, traduite par un accroissement considérable de son potentiel de déformation. Quant au vieux bitume, le rajout de bitume neuf contribue à lui donner un léger ramollissement très peu significatif pour une évolution favorable sur la route.

EXEMPLE 5B

- On procédera ensuite à la fabrication d'enrobés recyclés à partir des vieux fraisats présentés et suivant la formulation 0/14 indiquée, en utilisant les deux agents de régénération (ARRC) et (ARRPC); ce dernier liant (ARRPC) constituant un des produits résultant de l'emploi de l'invention. En observant les mêmes conditions de fabrication qu'indiquées dans les divers essais n°3, soit en rajoutant 1,43 parties pour cent d'agent régénérant aux fraisats et en mélangeant l'ensemble dans les mêmes conditions que dans un malaxeur ou dans un tambour de malaxage de centrales d'enrobage. Les enrobés obtenus de cette manière: (A avec le liant (ARRC) et B avec le liant (ARRPC)) serviront à la réalisation des essais suivant:

PCG (presse à cisaillement giratoire)

Oniéreux

- Essai de traction directe

Essai MARSHALL

L'ensemble des résultats obtenus sont les suivants: tableau n°7

PCG		A	B
Compacité à 60 girations	%	94	94
Compacité à 80 girations	%	95,5	96
ESSAI D'ORNIERERAGE (compacité des plaques : 95,5 %)			
Omières à 60°C après 15000 cycles	%	2,9	3
Omières à 60°C après 30000 cycles	%	4,7	4,8
ESSAI DE TRACTION DIRECTE			
Module à 10°C/0,01s	MPa	12940	13200
Module à 0°C/300 s	MPa	6020	5980

ESSAI DE COMPRESSION MARSHALL			
Résistance à la compression	Kg/cm ²	1470	1420
Déformation	mm	1,5	2,1

tableau n°7

L'examen de ces caractéristiques confirment la similitude d'effet apportée par ces deux agents régénérants et les excellentes performances présentées par ces deux enrobés.

EXEMPLE 5C

Dans cet exemple, on procédera à l'évaluation de l'effet du temps de stockage sur l'agent régénérant (ARRC). Cet additif bitumineux va être placé dans un récipient étanche, placé dans une étuve portée à 170°C et sa viscosité suivie en fonction de la durée de conservation. Après quatre jours de conservation, l'additif est inutilisable.

EVOLUTION DE LA VISCOSITE DE L' ADDITIF ARRC AU STOCKAGE						
TEMPS (heures)	12	24	48	72	96	120
VISCOSITE Po	16	17	28	40	86	Poymérisé

tableau n°8

En employant le même protocole que celui utilisé dans l'exemple 5B, on procédera à la fabrication d'enrobés à partir de cet agent régénérant stocké successivement deux (C) et trois jours (D), avec réalisation de la même série d'éprouvettes. L'ensemble des résultats est rassemblé dans le tableau n°9 ci après.

PCG		C	D
Compacité à 60 girations	%	89	83
Compacité à 80 girations	%	90	85
ESSAI D' ORNIERAGE (compacité des plaques)	%	94	91,3
Ornières à 60°C et à 10000cycles	%	7	13
Ornières à 60°C et à 30000 cycles	%	22	32

ESSAI DE TRACTION DIRECTE			
Module à 10°C/ 0,01 s	MPa	6530	1510
Module à 0°C/ 300 s	MPa	4300	750
ESSAI DE COMPRESSION MARSHALL			
Résistance à la compression	Kg/cm ²	2730	4830
Déformation	mm	0,5	0,3

suite du tableau n°9

A l'examen de ces résultats et comparativement aux résultats de l'essai 5B, on constate la chute des performances des deux enrobés recyclés, conséquence de la très forte augmentation de la viscosité du bitume jouant le rôle d'agent régénérant

EXEMPLE 5D

Dans cet essai, on se propose de démontrer les possibilités d'extention que pourrait avoir la technique de recyclage à chaud des vieux enrobés, dans le cadre de l'utilisation de l'invention, en limitant, voir en supprimant l'apport de granulats neufs. Dans le cas par exemple où l'enrobé à recycler présente une teneur en bitume vieilli élevée (>5 ppc), la quantité d'agent régénérant à rajouter sera faible, de l'ordre ou inférieure à 1 partie pour cent. Sachant qu'il est nécessaire d'incorporer dans le bitume à régénérer, une quantité minimale de polymère pour pouvoir améliorer suffisamment les caractéristiques (concentration en polymère après régénération dépendant bien entendu des caractéristiques recherchées pour l'enrobé recyclé; d'un minimum de 1 % mais plutôt de l'ordre de 2%, voir supérieure à 2,5%) dans le cas où la quantité d'agent régénérant nécessaire à incorporer serait faible : de l'ordre de 1% et ou parallèlement la teneur en polymère finale dans le liant recyclé devrait atteindre 2,5%, la teneur en polymère à intégrer dans l'agent régénérant serait alors de 21% de polymère. Pour cette valeur élevée et comme cela a été démontré dans les exemples n°1 et n°2 puis illustré dans les autres exemples, le procédé conventionnel discontinu en batch est inapplicable.

Dans l'exemple suivant, on va fabriquer un agent de régénération présentant une concentration en polymère très élevée selon le procédé de production en continu de l'invention tenu compte que le fraïsat à recycler est un enrobé de type 0/14 qui contient 5,2% de bitume. Sachant que les performances de l'enrobé recyclé exige un apport de 2,5% dans le bitume régénéré, la formulation des deux composants à produire

préalablement qui serviront à la fabrication en continu de l'agent régénérant sera la suivante: bitume polymère avec 23,4 parties de polymère (b) dans 76,6 parties de bitume (A) et bitume soufre avec 3,75 parties de soufre dans 96,25 parties de bitume (A). La fabrication en continu de cet agent régénérant se fera au travers de l'installation décrite antérieurement, les pompes doseuses injecteront les deux composants dans le mélangeur statique en ligne suivant les proportions de 80 parties de bitume polymère pour 20 parties du mélange de bitume soufre, avec une température en sortie de mélangeur de 180°C. En respectant les mêmes protocoles et à partir du même fraisat que dans les essais 5A et 5B, on procédera avec cet agent régénérant, à la fabrication d'un enrobé recyclé suivi de la préparation de l'ensemble d'éprouvettes pour évaluation et dont les résultats d'évaluation figurent dans le tableau n°10 ci-dessous.

PCG		
Compacité à 60 girations	%	96
Compacité à 80 girations	%	96,5
ESSAI D'ORNIERAGE		
Compacité des plaques	%	96,3
Ornière à 60°C après 15000 cycles	%	4,5
Ornière à 60°C après 30000 cycles	%	5,2
ESSAI DE TRACTION DIRECTE		
Module 10°C/ 0,01 s	MPa	11700
Module 0°C/ 300 s	MPa	7350
ESSAI DE COMPRESSION MARSHALL		
Résistance à la compression ^h	Kg/cm ²	1320
Déformation	mm	2,2

tableau n°10

Ces résultats confirment les excellentes performances que présente cet enrobé recyclé d'un niveau équivalent à celles obtenues avec un bitume polymère normal « prêt à l'emploi » ainsi qu' avec des agrégats neufs. Avec l'ancien procédé discontinu, une telle opération n'aurait pu être possible dans ces conditions.

Suivant le concept de l'invention, il est possible dans un autre mélange, ou dans le mélange bitume réactif contenant le soufre, d'incorporer d'autres polymères tels que plastiques ou poudre de pneumatiques usagés associés à des lubrifiants usagés.

EXEMPLE 5E

- 5 En se référant aux conditions de l'exemple 5A, c'est à dire avec l'emploi de l'agent régénérant (ARRPC), on ajoutera dans le mélange bitume réactif, 10 parties de polymère polyéthylène basse densité dans 90 parties du mélange bitume réactif. Avec ce nouveau produit et en répétant les mêmes conditions que celles de l'exemple 5A, suivant le procédé de l'invention, on va fabriquer:
- 10 -un bitume polymère réticulé a base de styrène-butadiène et de polypropylène (ARRPCE) en tant qu'agent de régénération et à partir de ce dernier produit, on va reproduire le bitume de reconstitution tel qu'obtenu par une opération de recyclage des fraisats de l'exemple 5; soit par mélange de 24 parties de l'additif (ARRPCE) dans 76 parties du vieux bitume extrait des fraisats. Le liant ainsi régénéré est référencé (BR). Les
- 15 résultats de l'évaluation des caractéristiques de ce bitume regéré figure dans le tableau n°11 ci-dessous.

	BITUME ARRPC		BITUME REGENERE BR	
	Avant RTFOT	Après RTFOT	Avant RTFOT	Après RTFOT
PENETRATION 0,01mm	180	127	30	27
TBA °C	76	80	80	84
	ESSAI DE TRACTION 20°C - 10 mm/mn			
Contrainte à la rupture Kg/cm ²	4,5	5,9	9,8	13,1
Elongation à la rupture %	>900	880	470	340

- Ainsi que le montrent les résultats, les bonnes caractéristiques relevées confirment la bonne intégration du polyéthylène dans le réseau réticulé, contribuant à apporter plus de rigidité au milieu bitumineux. Ce critère s'apprécie en comparant les valeurs du bitume recyclé BR et le bitume régénéré BRRPC de l'exemple 5A et confirment les possibilités de
- 20 réemploi des polymères usés au travers de l'invention.

EXEMPLE 6

A titre d'exemple de possibilités d'application de l'invention à l'industrie de

- l'étanchéité qui nécessite des bitumes très hautement modifiés, on va fabriquer suivant les conditions exigées par l'invention, un bitume polymère réticulé avec 28 % polymère styrène-butadiène et procéder à son évaluation. Pour obtenir la composition indiquée, d'un côté, on fabriquera un bitume polymère en mélangeant 31,1 parties de polymère (b) dans 68,9 parties de bitume (A) : composé (J) et d'un autre côté, le mélange réactif en introduisant 1,3 parties de soufre dans 98,7 parties de bitume (A) : composé (K). A partir des équipements précédents et en respectant le même protocole que celui de l'exemple n°3A, on mélangera 90 parties du bitume polymère (J) dans 10 parties de bitume réactif soufre (K). L'évaluation des caractéristiques du liant résultant de la fabrication en continu sont résumées dans le tableau n°12 ci-dessous.

	Avant RTFOT	Après RTFOT
PENETRATION 0,01 mm	105	87
TBA °C	80	85
	ESSAI DE TRACTION 20°C-10mm/mn	
Contrainte à la rupture Kg/cm ²	7,2	8,1
Elongation à la rupture %	>900	750

Ces valeurs indiquent un très haut niveau de performances que ce soit, tant au niveau mécanique qu'au niveau tenue au vieillissement et confirment les possibilités d'utilisation pour des conditions d'extrêmes sollicitations.

REVENDEICATIONS

1° PROCEDE DE FABRICATION EN CONTINU DE BITUMES MODIFIES PAR DE FORTES
CONCENTRATIONS EN POLYMERES ET PAR REACTION AU SOUFRE, PERMETTANT LE
RECYCLAGE DE PLASTIQUES ET DE CAOUTCHOUC USAGES ET PRESENTANT DES PROPRIETES
5 ELASTOMERIQUES ET THERMOSPLATIQUES dans lequel le bitume modifié est obtenu par
passage et par mélange en continu de deux ou plusieurs constituants, dans un mélangeur
en ligne statique ou dynamique.

2° PROCEDE DE FABRICATION EN CONTINU DE BITUMES MODIFIES PAR DE FORTES
CONCENTRATIONS EN POLYMERES ET PAR REACTION AU SOUFRE, PERMETTANT LE
10 RECYCLAGE DE PLASTIQUES ET DE CAOUTCHOUC USAGES ET PRESENTANT DES PROPRIETES
ELASTOMERIQUES ET THERMOSPLATIQUES selon la revendication 1°, dans laquelle le
premier constituant à mélanger est un mélange physique très fortement concentré d'un
ou plusieurs polymères dans du bitume avec une concentration comprise entre 5 et 35
parties de polymère(s) dans 95 à 65 parties de bitume.

3° PROCEDE DE FABRICATION EN CONTINU DE BITUMES MODIFIES PAR DE FORTES
CONCENTRATIONS EN POLYMERES ET PAR REACTION AU SOUFRE, PERMETTANT LE
RECYCLAGE DE PLASTIQUES ET DE CAOUTCHOUC USAGES ET PRESENTANT DES PROPRIETES
ELASTOMERIQUES ET THERMOSPLATIQUES selon la revendication 2° dans laquelle le ou les
15 polymère(s) introduit(s) dans le bitume sont de type élastomères de synthèse, choisis de
préférence dans les: styrène-butadiène statistiques ou les styrène-butadiène (SB)
biséquencés ou les styrène-isoprène biséquencés ou les styrène-butadiène-styrène
triséquencés (SBS) ou les styrène-isoprène-styrène triséquencés (SIS) ou les éthylène-
20 propylène-diène copolymère de type(EPDM).

4° PROCEDE DE FABRICATION EN CONTINU DE BITUMES MODIFIES PAR DE FORTES
25 CONCENTRATIONS EN POLYMERES ET PAR REACTION AU SOUFRE, PERMETTANT LE
RECYCLAGE DE PLASTIQUES ET DE CAOUTCHOUC USAGES ET PRESENTANT DES PROPRIETES
ELASTOMERIQUES ET THERMOSPLATIQUES selon les revendications 1° à 3° comprenant un
bitume choisi parmi les bitumes de distillation directe sous pression atmosphérique ou sous
vide ou les bitumes reconstitués par mélanges de divers bitumes ou les bitumes fluidifiés
30 par des solvants pétroliers ou chimiques ou par des huiles ou des huiles issues de lubrifiants
usagés ou des bitumes soufflés ou des goudrons de houille, de pénétration comprise entre
80 et 800 (0,01mm) et de préférence entre 200 et 500 (0,01mm).

5° PROCEDE DE FABRICATION EN CONTINU DE BITUMES MODIFIES PAR DE FORTES
CONCENTRATIONS EN POLYMERES ET PAR REACTION AU SOUFRE, PERMETTANT LE
35 RECYCLAGE DE PLASTIQUES ET DE CAOUTCHOUC USAGES ET PRESENTANT DES PROPRIETES
ELASTOMERIQUES ET THERMOSPLATIQUES selon les revendications 1° à 4° dans lesquelles le
second constituant à injecter est un mélange bitumineux, composé de soufre ou de tout

11° PROCEDE DE FABRICATION EN CONTINU DE BITUMES MODIFIES PAR DE FORTES CONCENTRATIONS EN POLYMERES ET PAR REACTION AU SOUFRE, PERMETTANT LE RECYCLAGE DE PLASTIQUES ET DE CAOUTCHOUC USAGES ET PRESENTANT DES PROPRIETES ELASTOMERIQUES ET THERMOSPLATIQUES selon les revendications 5° à 10° dans lesquelles

- 5 le second constituant peut conjointement contenir, parallèlement au réactif chimique soufre, les additifs destinés à accélérer ou à ralentir la cinétique de la réticulation du troisième constituant, les agents tensio-actifs et les autres types de polymères du quatrième constituant.

12° PROCEDE DE FABRICATION EN CONTINU DE BITUMES MODIFIES PAR DE FORTES CONCENTRATIONS EN POLYMERES ET PAR REACTION AU SOUFRE, PERMETTANT LE RECYCLAGE DE PLASTIQUES ET DE CAOUTCHOUC USAGES ET PRESENTANT DES PROPRIETES ELASTOMERIQUES ET THERMOSPLATIQUES selon les revendications 1° à 11°, comprenant un dispositif de mélange en continu de deux ou plusieurs constituants au moyen de pompes doseuses équipées de vannes automatiques asservies aux divers débits et de systèmes de

15 régulation des températures des divers constituants comprises entre 110° et 230°C, au travers d'un mélangeur choisi entre les mélangeurs statiques ou dynamiques ou parmi tout autre type de disperseurs qui permettent le mélange intime de tous les constituants en ligne afin que la réaction de réticulation entre bitume soufre et polymères se propage irréversiblement.

13° PROCEDE DE FABRICATION EN CONTINU DE BITUMES MODIFIES PAR DE FORTES CONCENTRATIONS EN POLYMERES ET PAR REACTION AU SOUFRE, PERMETTANT LE RECYCLAGE DE PLASTIQUES ET DE CAOUTCHOUC USAGES ET PRESENTANT DES PROPRIETES ELASTOMERIQUES ET THERMOSPLATIQUES selon la revendication 12° caractérisée par un ajustement des débits des pompes doseuses, qui permet le mélange de deux, ou trois, ou

25 quatre constituants bitumineux, de telle sorte que la proportion massique du premier constituant soit comprise entre 10 et 90 parties mélangées dans 90 à 10 parties du second constituant ou de la somme de tous les autres constituants.

14° PROCEDE DE FABRICATION EN CONTINU DE BITUMES MODIFIES PAR DE FORTES CONCENTRATIONS EN POLYMERES ET PAR REACTION AU SOUFRE, PERMETTANT LE RECYCLAGE DE PLASTIQUES ET DE CAOUTCHOUC USAGES ET PRESENTANT DES PROPRIETES ELASTOMERIQUES ET THERMOSPLATIQUES selon les revendications 1° à 13° qui permet l'obtention de tous types de bitumes élastomères réticulés ou de bitumes élastomères réticulés mélangés avec d'autres variétés de polymères de telle manière que la concentration totale en polymères soit comprise entre 0,5 à 35 parties de polymères dans

35 99,5 à 65 parties de bitume.

15° PROCEDE DE FABRICATION EN CONTINU DE BITUMES MODIFIES PAR DE FORTES CONCENTRATIONS EN POLYMERES ET PAR REACTION AU SOUFRE, PERMETTANT LE RECYCLAGE DE PLASTIQUES ET DE CAOUTCHOUC USAGES ET PRESENTANT DES PROPRIETES

ELASTOMERIQUES ET THERMOSPLATIQUES selon les revendications 1° à 14° de telle forme que son utilisation évite les risques de forte augmentation de la viscosité et/ou de polymérisation lors de la fabrication ou du stockage des bitumes élastomères réticulés avec du soufre, tel que se produisant dans l'ancien procédé de fabrication en discontinu par batch, lorsque la concentration atteint ou dépasse 6 parties de polymère (s) pour 94 parties de bitume.

16° PROCEDE DE FABRICATION EN CONTINU DE BITUMES MODIFIES PAR DE FORTES CONCENTRATIONS EN POLYMERES ET PAR REACTION AU SOUFRE, PERMETTANT LE RECYCLAGE DE PLASTIQUES ET DE CAOUTCHOUC USAGES ET PRESENTANT DES PROPRIETES ELASTOMERIQUES ET THERMOSPLATIQUES selon les revendications 1° à 15° de telle forme que son utilisation permet la fabrication pour l'usage immédiat, de bitumes élastomères réagis par du soufre avec de très fortes concentrations en polymères, ces produits étant d'obtention impossible par le procédé de fabrication discontinu par batch.

17° PROCEDE DE FABRICATION EN CONTINU DE BITUMES MODIFIES PAR DE FORTES CONCENTRATIONS EN POLYMERES ET PAR REACTION AU SOUFRE, PERMETTANT LE RECYCLAGE DE PLASTIQUES ET DE CAOUTCHOUC USAGES ET PRESENTANT DES PROPRIETES ELASTOMERIQUES ET THERMOSPLATIQUES selon les revendications 1° à 16° de telle forme que l'obtention en continu de bitumes élastomères réticulés par du soufre et avec des concentrations en polymères qui dépassent 6 parties de polymère pour 94 parties de bitume, permet la fabrication pour l'usage des routes, d'enrobés à très hautes caractéristiques, tels qu'enrobés drainants à très haut degré de vide: >30%, enrobés ultra-minces, enrobés renforçants à très hauts modules, membrannes antifissures etc .

18° PROCEDE DE FABRICATION EN CONTINU DE BITUMES MODIFIES PAR DE FORTES CONCENTRATIONS EN POLYMERES ET PAR REACTION AU SOUFRE, PERMETTANT LE RECYCLAGE DE PLASTIQUES ET DE CAOUTCHOUC USAGES ET PRESENTANT DES PROPRIETES ELASTOMERIQUES ET THERMOSPLATIQUES selon les revendications 1° à 17° de telle forme que l'union immédiate de la sortie du dispositif de fabrication tel que résultant de l'invention, soit du mélangeur, à la tête d'alimentation d'un moulin colloïdal de fabrication d'émulsions, permet l'obtention d'émulsions dans lesquelles le bitume dispersé présente une concentration en polymère réticulé comprise entre 0,5 à 35 parties de polymère pour 99,5 à 65 parties de bitume.

19° PROCEDE DE FABRICATION EN CONTINU DE BITUMES MODIFIES PAR DE FORTES CONCENTRATIONS EN POLYMERES ET PAR REACTION AU SOUFRE, PERMETTANT LE RECYCLAGE DE PLASTIQUES ET DE CAOUTCHOUC USAGES ET PRESENTANT DES PROPRIETES ELASTOMERIQUES ET THERMOSPLATIQUES selon les revendications 1° à 19° de telle forme que l'union immédiate de la sortie du dispositif de fabrication tel que résultant de l'invention, soit la sortie du mélangeur, à la tête d'alimentation d'un moulin colloïdal de fabrication d'émulsions, conduit à l'obtention d'émulsions de bitume à teneur très

élevées en polymère qui permettent la fabrication de nouveaux matériaux destinés à l'application routière: graves émulsions, enrobés à froid, membranes anti-fissures, enrobés recyclés etc.

20° PROCEDE DE FABRICATION EN CONTINU DE BITUMES MODIFIES PAR DE FORTES
5 CONCENTRATIONS EN POLYMERES ET PAR REACTION AU SOUFRE, PERMETTANT LE
RECYCLAGE DE PLASTIQUES ET DE CAOUTCHOUC USAGES ET PRESENTANT DES PROPRIETES
ELASTOMERIQUES ET THERMOSPLATIQUES selon les revendications 1° à 19° de telle forme
que la connection de la sortie du dispositif de fabrication en continu du bitume
élastomère réticulé au soufre, alimente immédiatement et directement des machines
10 d'enduction produisant des feuilles ou des membranes ou des complexes d'étanchéité
destinés à l'imperméabilisation pour le bâtiment ou le génie civil.

21° PROCEDE DE FABRICATION EN CONTINU DE BITUMES MODIFIES PAR DE FORTES
CONCENTRATIONS EN POLYMERES ET PAR REACTION AU SOUFRE, PERMETTANT LE
RECYCLAGE DE PLASTIQUES ET DE CAOUTCHOUC USAGES ET PRESENTANT DES PROPRIETES
15 ELASTOMERIQUES ET THERMOSPLATIQUES selon les revendications de 1° à 20° de telle
forme que l'usage du bitume élastomère réticulé par du soufre, en présence de très fortes
teneurs en polymères, permette en tant qu'agent de régénération des vieux bitumes, de
recycler à chaud tout vieux matériaux bitumineux extrait des structures des chaussées
routières: fraisats, blocs, plaques, lors de la réalisation de travaux d'entretien, évitant leur
20 élimination et générant ainsi de nouveaux enrobés neufs pouvant être utilisés à tous
niveaux des structures routières.

22° PROCEDE DE FABRICATION EN CONTINU DE BITUMES MODIFIES PAR DE FORTES
CONCENTRATIONS EN POLYMERES ET PAR REACTION AU SOUFRE, PERMETTANT LE
RECYCLAGE DE PLASTIQUES ET DE CAOUTCHOUC USAGES ET PRESENTANT DES PROPRIETES
25 ELASTOMERIQUES ET THERMOSPLATIQUES selon les revendications 1° à 21° de telle forme
que l'usage du bitume élastomère réticulé par du soufre, avec de très fortes teneurs en
polymères, employé comme agent de régénération des vieux bitumes assure l'extention
de la technologie du recyclage à chaud des vieux matériaux bitumineux des chaussées
au travers des liants bitumineux résultant de l'invention, quand la quantité d'agent de
30 régénération à apporter est limitée par les critères techniques de formulation de l'enrobé
et qu'il est nécessaire d'introduire une quantité importante de polymère correcteur pour
que les caractéristiques du nouvel enrobé régénéré deviennent convenables.

23° PROCEDE DE FABRICATION EN CONTINU DE BITUMES MODIFIES PAR DE FORTES
CONCENTRATIONS EN POLYMERES ET PAR REACTION AU SOUFRE, PERMETTANT LE
35 RECYCLAGE DE PLASTIQUES ET DE CAOUTCHOUC USAGES ET PRESENTANT DES PROPRIETES
ELASTOMERIQUES ET THERMOSPLATIQUES selon les revendications 1° à 22° de telle forme
que le principe de mélange de deux ou plusieurs constituants en continu, avec
génération simultanée de la réaction chimique de réticulation à tout le milieu, associé

à la propriété de stabilité communiquée au bitume par la dite réaction entre bitume/soufre/élastomères, permette l'ajout parallèle de polymères usagés et de caoutchouc de pneumatiques et représente une solution d'élimination écologique et de valorisation économique de tels produits dans le cadre de la production de nouveaux
5 liants bitumineux très performants et du recyclage des vieux enrobés en nouveaux matériaux à performances globalement améliorées.

24° PROCEDE DE FABRICATION EN CONTINU DE BITUMES MODIFIES PAR DE FORTES CONCENTRATIONS EN POLYMERES ET PAR REACTION AU SOUFRE, PERMETTANT LE RECYCLAGE DE PLASTIQUES ET DE CAOUTCHOUC USAGES ET PRESENTANT DES PROPRIETES
10 ELASTOMERIQUES ET THERMOSPLATIQUES selon les revendications 1° à 23° de telle forme que l'invention de part son concept, puisse être accouplée directement à l'application spécifique : mélangeur de centrale fixe d'enrobés, de tambour sèche-malaxeur (enrobeur) de centrales fixes ou mobiles de production d'enrobés, de centrales mobiles de recyclage à chaud des enrobés type ART (Asphalt recycling travel plant), moulins
15 collidaux émulsionneurs, machines de production de feuilles et complexes d'étanchéité.

25° PROCEDE DE FABRICATION EN CONTINU DE BITUMES MODIFIES PAR DE FORTES CONCENTRATIONS EN POLYMERES ET PAR REACTION AU SOUFRE, PERMETTANT LE RECYCLAGE DE PLASTIQUES ET DE CAOUTCHOUC USAGES ET PRESENTANT DES PROPRIETES ELASTOMERIQUES ET THERMOSPLATIQUES selon les revendications 1° à 24° de telle forme
20 que l'utilisation de l'invention représente une réduction économique des coûts de transport des bitumes polymères pour les longues distances entre lieux de production et lieux d'emploi, et rende possible l'utilisation de bitumes disponibles sur le lieu d'application du bitume modifié.

26° PROCEDE DE FABRICATION EN CONTINU DE BITUMES MODIFIES PAR DE FORTES
25 CONCENTRATIONS EN POLYMERES ET PAR REACTION AU SOUFRE, PERMETTANT LE RECYCLAGE DE PLASTIQUES ET DE CAOUTCHOUC USAGES ET PRESENTANT DES PROPRIETES ELASTOMERIQUES ET THERMOSPLATIQUES selon les revendications 1° à 25° de telle forme que l'utilisation de l'invention axée sur le recyclage simultané de vieux enrobés et de tous types de polymères usagés susceptibles de convenir, constitue un moyen économique
30 sérieux de valorisation de ces matériaux, jusqu'alors incinérés ou mis en décharge et contribue à la réduction de la consommation de bitume et d'agréats neufs et par conséquent à l'amélioration des problèmes écologiques, en réduisant les quantités de déchets mis en décharges et en limitant le nombre d'ouverture de carrières.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 98/00956

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 2105779 A	24-08-1972	NONE	
DE 4424291 A	11-01-1996	NONE	
EP 0448425 A	25-09-1991	FR 2658526 A	23-08-1991
		CA 2036800 A	22-08-1991
		DE 69119956 D	11-07-1996
		DE 69119956 T	24-10-1996
		ES 2090267 T	16-10-1996
		JP 4216866 A	06-08-1992
US 3338849 A	29-08-1967	GB 1047118 A	
FR 2057785 A	21-05-1971	DE 1939926 A	25-02-1971
		GB 1324600 A	25-07-1973
		GB 1324599 A	25-07-1973
		US 3963659 A	15-06-1976
EP 0360656 A	28-03-1990	FR 2636340 A	16-03-1990
		AU 628390 B	17-09-1992
		AU 4217689 A	02-04-1990
		DE 68912044 D	17-02-1994
		DE 68912044 T	11-08-1994
		DK 113690 A	28-06-1990
		ES 2062069 T	16-12-1994
		WO 9002776 A	22-03-1990
		JP 2731442 B	25-03-1998
		JP 3501035 T	07-03-1991
		NO 178580 B	15-01-1996
		US 5508112 A	16-04-1996
FR 2625519 A	07-07-1989	NONE	
EP 0081194 A	15-06-1983	DE 3147834 A	16-06-1983

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Inde Internationale No

PCT/FR 98/00956

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 C08L95/00 E01C23/06 C08K3/06 C08K5/36

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C08L C08K E01C

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
Y	DE 21 05 779 A (T. GOLDSCHMIDT) 24 août 1972 voir page 2, ligne 6 - page 4, ligne 10 ---	1-26
Y	DE 44 24 291 A (LEUNA WERKE GMBH) 11 janvier 1996 voir le document en entier ---	1-26
Y	EP 0 448 425 A (INST FRANCAIS DU PETROL) 25 septembre 1991 voir le document en entier ---	1-26
Y	US 3 338 849 A (T.A. JOHNSON) 29 août 1967 voir le document en entier ---	1-26
	--- -/--	

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

15 septembre 1998

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

24/09/1998

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Leroy, A

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

D nde Internationale No

PCT/FR 98/00956

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
DE 2105779 A	24-08-1972	AUCUN	
DE 4424291 A	11-01-1996	AUCUN	
EP 0448425 A	25-09-1991	FR 2658526 A	23-08-1991
		CA 2036800 A	22-08-1991
		DE 69119956 D	11-07-1996
		DE 69119956 T	24-10-1996
		ES 2090267 T	16-10-1996
		JP 4216866 A	06-08-1992
US 3338849 A	29-08-1967	GB 1047118 A	
FR 2057785 A	21-05-1971	DE 1939926 A	25-02-1971
		GB 1324600 A	25-07-1973
		GB 1324599 A	25-07-1973
		US 3963659 A	15-06-1976
EP 0360656 A	28-03-1990	FR 2636340 A	16-03-1990
		AU 628390 B	17-09-1992
		AU 4217689 A	02-04-1990
		DE 68912044 D	17-02-1994
		DE 68912044 T	11-08-1994
		DK 113690 A	28-06-1990
		ES 2062069 T	16-12-1994
		WO 9002776 A	22-03-1990
		JP 2731442 B	25-03-1998
		JP 3501035 T	07-03-1991
		NO 178580 B	15-01-1996
		US 5508112 A	16-04-1996
FR 2625519 A	07-07-1989	AUCUN	
EP 0081194 A	15-06-1983	DE 3147834 A	16-06-1983